

Anorganische Brandschutz- und Wärmedämmpaste, ihre Verwendung und daraus hergestellte Formteile

Die Erfindung betrifft eine frei formbare aushärtbare Paste, enthaltend kleine mineralische Kugeln, ein anorganisches Bindemittel oder ein Gemisch derartiger Bindemittel und einen Gehalt an Fasern.

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet des Brandschutzes und der Wärmedämmung im Hochtemperaturbereich. Bisher wurden für die Wärmedämmung entweder organische Schaumstoffe, wie Polyurethane oder Polystyrole oder anorganisch-mineralische Fasermaterialien, gepresste pyrogene Kieselsäure oder geschäumte Gläser eingesetzt. Die organischen Dämmstoffe haben den Nachteil, dass sie sogar bei Zugabe brandhemmender Substanzen entflammbar sind sowie verschmoren und verbrennen können. Mineralwolle und anorganische Fasermaterialien haben den Nachteil, dass sich die eingesetzten Bindemittel bereits oberhalb einer Temperatur von 200 °C zersetzen und dadurch Fasermaterial freigesetzt wird. Dadurch werden sowohl die Wärmedämm-eigenschaften wie auch die Brandschutzeigenschaften beeinträchtigt.

Stand der Technik

Bekannte Wärmedämmstoffe in Plattenform benötigen eine Schutzschicht, zum Beispiel aus Gipskarton oder Stahl zur Aufrechterhaltung der mechanischen Stabilität bei den geforderten höheren Temperaturen. Ohne die Schutzschicht würde die Wärmedämmplatte bei der Anwendungsgrenztemperatur in sich zusammen fallen.

Ferner sind auch Brandschutzplatten, zum Beispiel aus Calcium und Silicat bekannt, die allerdings weniger zur Wärmedämmung geeignet sind und in nachteiliger Weise eine sehr hohe Dichte aufweisen.

Im Bereich der Gießerei-Industrie für den Stahlguss und den Guss von Nichteisenmetallen werden bei der Herstellung der Gießformen Sättigungstrichter (Speiser) gebildet, die mit einer formbaren Masse ausgekleidet werden. Wenn die Isolationswirkung der Speiser nicht ausreicht, werden exotherme Speisermaterialien verwendet. Diese Masse entzündet sich bei der Berührung mit dem flüssigen Gießmetall und gibt dabei Wärme an das einfließende Metall ab. Diesen Effekt macht man sich zu Nutze, um bestimmte Partien der Gussstücke länger flüssig zu halten als andere Gusspartien. Die Sättigungstrichter nennt man heutzutage "Speiser", weil ihre Aufgabe darin besteht, nach dem Vollgießen der Form das Gussstück zu "speisen", d. h., wieder Metall in das

- 2 -

Gussstück zurückfließen zu lassen. Die Fließbewegung entsteht durch das Schrumpfen des Gießmetalls in der Gießform während des Abkühlens. Die Auskleidungen der Speiser werden heutzutage in Form fertig vorgeformter Einsätze verwendet.

Wenn nach dem Gießen und Befestigen des Gussstückes der Kernsand, aus welchem die Gussform besteht, entfernt wird, gelangt Luft an den Speisereinsatz (kurz "Speiser" genannt), welcher vorher vom Kernsand umgeben war. Wenn dieser Speiser/Speisereinsatz organische Komponenten, z. B. organische Bindemittel, enthält, beginnt der heiße Speiser zu brennen, wobei sich giftige oder zumindest äußerst unangenehme Gase und Dämpfe entwickeln. Kostengünstige, thermisch und mechanisch stabile Speisereinsätze/Speiser, die keine oder nur eine geringe Menge dieser Gase und Dämpfe abgeben, sind im Stand der Technik nicht bekannt.

In der DE 197 35 648 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Dämmstoffes beschrieben, der möglichst bei Raumtemperatur aushärten und unter Verwendung von Aerogelen herzustellen sein soll, wobei im Wesentlichen auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet wird und dessen Entflammbarkeit sehr gering ist. Dazu wird in dieser Schrift vorgeschlagen, dass oxidische Aerogele mit einer wässrigen Polysiloxanemulsion vermischt werden, wobei die Oberfläche der oxidischen Aerogele möglichst vollständig mit der wässrigen Polysiloxanemulsion benetzt und anschließend der kompakte Verbund ausgehärtet wird.

Auch dieser Wärmedämmstoff benötigt in der ausgehärteten Form, beispielsweise als Wärmedämmplatte, eine Schutzschicht zur Aufrechterhaltung der mechanischen Stabilität. Eine Verwendung einer derartigen Platte ohne eine solche Schutzschicht ist nicht möglich.

Das Aushärten erfolgt bei Raumtemperatur und drucklos durch Verdunsten des in der Mischung enthaltenen Wassers.

Bei der Herstellung einer Platte aus dieser Mischung mit einer Dicke von 2 cm muss nach Beispiel 1 die Mischung an Luft bei Raumtemperatur 5 Tage lang aushärten. Danach ist die Platte fest und kann aus der Form entfernt werden.

Nach Beispiel 2 in diesem Dokument wird die Mischung in einer 3 cm dicken Schicht um ein zu dämmendes Rohr aufgebracht. Um die Schicht wird noch eine Kunststoff-

- 3 -

folie aufgebracht. An Luft bei Raumtemperatur härtet die Schicht in 8 Tagen aus. Erst danach ist die Schicht fest und dient als Wärmedämmstoff.

Aushärtezeiten von 5 bzw. 8 Tagen für einen Wärmedämmstoff sind aber viel zu lange, als dass dieser Stoff für die Praxis geeignet wäre. Dazu kommt die in Beispiel 2 genannte umhüllende Kunststofffolie, die in der Praxis ein Verdunsten des Wassers verhindern würde. Die Angabe von 8 Tagen Aushärtezeit erscheint daher rein theoretisch als Interpolation der Angaben aus Beispiel 1. Wenn nämlich eine 2 cm dicke Platte 5 Tage zum Aushärten braucht, müsste theoretisch eine 3 cm dicke Schicht etwa 8 Tage benötigen. Aber die 3 cm dicke Schicht nach Beispiel 2 kann wegen der aufgebrachten Kunststofffolie überhaupt nicht trocknen und damit aushärten.

Wegen der viel zu langen Trocknungs- und Aushärtezeiten ist dieses Verfahren bzw. diese Mischung zur Herstellung eines anorganischen Dämmstoffes für die Praxis nicht geeignet, wo die Aushärtezeiten höchstens etwa einen Tag betragen dürfen.

Ferner handelt es sich bei der bekannten Mischung aus Aerogelen und der Polysiloxanemulsion nicht um eine frei formbare eigenstabile pastöse Masse, sondern um ein flüssiges Produkt, das eine Umhüllung während des Aushärtevorgangs benötigt.

Die DE 195 33 564 A1 entspricht dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und beschreibt ein faserhaltiges Aerogel-Verbundmaterial. Aerogele haben eine sehr geringe Dichte aufgrund einer hohen mikroskopischen Porosität und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterialien. Die hohe Porosität führt auch zu einer geringen mechanischen Stabilität der Aerogele. Aufgrund der vielen mikroskopischen Poren sind Aerogele sehr hygroskopisch und werden auch zum Trocknen von Gasen und insbesondere Luft verwendet.

In diesem Dokument wird gelehrt, dass schon geringe Volumenanteile von Fasern zu einer wesentlichen mechanischen Verstärkung eines Verbundmaterials aus Aerogel-Partikeln und einem Bindemittel gegenüber einem Material führt, welches nur aus Aerogel-Partikeln und dem Bindemittel besteht.

Der Nachteil der langen Trocknungs- und Aushärtezeit im Verfahren der DE 197 35 648 A1 wird hier durch Verpressen unter erhöhter Temperatur vermieden. So wird nach Beispiel 1 ein aus einer stabilen Platte bestehender Formkörper durch Verpressen bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 20 bar während einer Zeitspanne von

- 4 -

9 Minuten aus einer Mischung von Aerogel, Melaminformaldehydpulverharz und Mikrocellulose hergestellt. Bei der Herstellung des Formkörpers nach Beispiel 2 wird mit einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 10 bis 20 bar und 10 Minuten Pressdauer gearbeitet. Anstelle eines organischen Bindemittels können aber auch anorganische Bindemittel wie z. B. Wasserglaskleber verwendet werden. Wasserglaskleber aber sind aufgrund ihrer hohen Alkalität und ihrer Sprödigkeit oft nicht als Bindemittel geeignet.

Wasserglaskleber enthalten (entgegen ihrer Bezeichnung) einen nur geringen Anteil an Wasser (2 - 10 %). Für wässrige Bindemittelsysteme mit höheren Wassergehalten können diese Verfahren nicht wirtschaftlich angewandt werden, da die Trocknung zu lange dauern würde. Da das Wasser beim Trocknen entweichen muss, ist nämlich ein beheiztes Pressen zur Trocknung nicht geeignet.

Nachteilig in diesem bekannten Verfahren und bei den daraus hergestellten Formkörpern ist neben den hohen Kosten der Aerogele zum einen das Erfordernis, die Formgebung bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck durchzuführen. Zum anderen sind die bekannten Verbundmaterialien aufgrund ihrer makroskopischen und mikroskopischen Porosität mehr oder weniger stark hygroskopisch, so dass sie sich als Adsorptionsmaterialien für Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase eignen. Als Brandschutzmaterial dagegen, welches auch für erhöhte Temperaturen oberhalb von 800 °C eingesetzt werden soll, sind diese Formkörper aufgrund der Abgabe giftiger Dämpfe (Melaminformaldehyd) und der Brennbarkeit nicht geeignet.

Bei Anwendungen wie z. B. in der Gießereitechnik, wo die Dämmstoffe in Sekundenbruchteilen auf Temperaturen von 800 bis 1500 °C durch ein fließendes Metall gebracht werden, entweichen auch geringe Mengen an Wasser bzw. Feuchtigkeit explosionsartig und zerstören die Form. Dies kann zu schweren Unfällen führen. In der Gießereitechnik werden daher Materialien zur Isolierung eingesetzt, die keine Möglichkeit zur Wasseraufnahme bieten. Nicht nur die Aerogele stellen hierbei ein Risiko dar, sondern auch der hier genannten Wasserglaskleber findet hier aus dem genannten Grund keine Anwendung.

Es ist in dem Dokument zwar von Anforderungen im Hinblick auf den Brandschutz sowie von der Brandklasse des Verbundmaterials die Rede, aber bei dem Verbundmaterial selber handelt es sich nicht um ein Brandschutzmaterial, das daraufhin ausgelegt ist, besonders lange sehr hohen Temperaturen widerstehen zu können. Das Ver-

- 5 -

bundmaterial soll vielmehr nicht brandfördernd wirken und deshalb vorzugsweise nicht entflammbare Fasertypen und schwer entflammbare Bindemittel enthalten, wobei letztere durchaus brennbar sein können.

Eine freie Formbarkeit, also Modellierbarkeit der noch nicht ausgehärteten Mischung geht aus diesem Dokument nicht hervor.

Aus der DE 298 17 995 U1 ist schließlich ein beschichteter Glasfaserfilz und seine Herstellung bekannt. Ein Glasfaserfilz für eine akustische Deckenplatte wird mit einer flammenhemmenden, nicht brandfördernden so genannten "Paste" angestrichen, welche hohle oder massive, aus glasartigen Stoffen hergestellte Mikrokugeln enthält.

Bei dieser "Paste" handelt es sich nicht um eine frei formbare Masse für ein eigenständiges massives Formteil, sondern um einen Anstrichstoff für den Glasfaserfilz. Es ist bekannt, Mikrokugeln zur Verbesserung der Fließfähigkeit, also zur Erniedrigung der Viskosität in Dispersionsfarben und Lacken, also in Anstrichstoffen einzumischen. Dies steht aber im Widerspruch zu den Anforderungen für ein frei formbare Paste, welches eine verbesserte Eigenstabilität und nicht eine verbesserte Fließfähigkeit, die eine verminderte Stabilität bedeutet, haben sollte.

Nach der technischen Lehre dieses Dokuments sollen Flecken und Glanzunterschiede auf dem äußeren Erscheinungsbild vermieden werden. Die Faserorientierung soll ebenfalls nicht sichtbar sein. Ein biegsamer beschichteter und poröser Glasfaserfilz soll hergestellt werden, welcher zusammengerollt werden kann, ohne dass die Beschichtung beschädigt wird. Besonders wichtig ist das äußere Erscheinungsbild des beschichteten Glasfaserfilzes. Diese Forderung wird dadurch erfüllt, dass die in dem Anstrichstoff enthaltenen glasartigen Füllstoffpartikel Unebenheiten im Glasfaserfilz ausfüllen und an der Produktoberfläche eine ebene Schicht bilden. Die Ausbildung einer ebenen Schicht, wobei Unebenheiten ausgefüllt werden, ist typisch für dickflüssige Anstrichstoffe und Lacke, die nach dem Auftragen etwas verfließen und dadurch eine ebene glatte Oberfläche bilden. Dies ist offensichtlich mit den Angaben in diesem Dokument gemeint. Allerdings werden offensichtlich nicht sämtliche Unebenheiten und Poren mit dem Anstrichstoff ausgefüllt, da sonst die gewünschte Porosität entsprechend den Anforderungen an ein Akustikfilz nicht erhalten bliebe. Daraus wird deutlich, dass es sich bei der in diesem Dokument offenbarten "Paste" zwar um einen dickflüssigen, immerhin aber um einen flüssigen Anstrichstoff und nicht um eine frei modellierbare Paste zum Herstellen von Formteilen handelt.

Es handelt sich hier also nicht um die Herstellung von Formteilen aus einer Paste, sondern um Anstrichstoffe. Nachteilig ist außerdem das Erfordernis, den mit dem Pasten-anstrichstoff beschichteten Glasfaserfilz bei einer erhöhten Temperatur, z. B. bei 120 bis 180 °C zu trocknen.

Ferner findet sich in diesem Dokument kein Hinweis darauf, dass das Endprodukt nicht hygroskopisch sei, wie erfindungsgemäß gefordert. Aufgrund der Porosität des beschichteten Glasfaserfilzes ist sogar zu vermuten, dass dieses Endprodukt hygroskopisch ist.

#### Gegenstand der Erfindung

Gegenüber dem Stand der Technik besteht die erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine frei formbare aushärtbare Paste entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zu entwickeln, die bei Raumtemperatur und ohne Anwendung von erhöhtem Druck in relativ kurzer Zeit aushärten kann, um ein nicht hygroskopisches Endprodukt zu bilden. Je nach Anforderungen sollen Bindemittel eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur oder bei erhöhte Temperatur oder nur bei erhöhte Temperatur aushärten. Die Paste soll direkt vor Ort eingesetzt werden und dann unter Raumluft abhärten und austrocknen können. Das Abtrocknen der Paste direkt vor Ort unter Raumluft setzt voraus, dass dies bei Raumtemperatur und ohne Anwendung erhöhten Druckes erfolgt, da die erforderlichen Verpressvorrichtungen nicht immer vor Ort vorhanden sind. Die Eigenschaft des Endproduktes, keine nennenswerte Feuchtigkeit aufnehmen zu können, ist für die Anwendung z. B. in der Gießerei-Industrie wichtig.

Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, eine ab Raumtemperatur aushärtende Paste zur Verwendung als Brand- und Wärmedämmstoff herzustellen, die im ausgehärteten Zustand eine derart hohe Eigenstabilität aufweisen soll, so dass eine bei Wärmedämmplatten nach dem Stand der Technik vorgesehene Schutzschicht nicht erforderlich ist. Außerdem soll auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet werden, damit eine direkte Verwendung der Paste durch den Anwender möglich ist. Die Paste soll zur Herstellung kostengünstiger Formteile sehr niedriger Dichte geeignet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine frei formbare aushärtbare Paste, enthaltend kleine mineralische Kugeln, ein anorganisches Bindemittel oder ein

Gemisch derartiger Bindemittel und einen Gehalt an Fasern, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mineralische Mikrohohlkugeln eingesetzt werden.

Die Stabilität wird bei der Paste durch einen Gehalt an Fasern erreicht. Die Faserverstärkung der erfindungsgemäßen Paste bzw. des aus der Paste hergestellten Formteils ist überraschenderweise so hoch, dass eine zusätzliche Maßnahme zur mechanischen Stabilität wie die bekannte Schutzschicht nicht mehr notwendig ist.

Erfindungsgemäß wird die Kombination der folgenden Vorteile erreicht:

1. Hohe Grünstandsfestigkeit, also eine hohe Festigkeit des Formkörpers vor dem Aushärten
2. Niedrige Rohdichte, wobei Rohdichten des ausgehärteten Materials von 100 g/l erreicht wurden
3. Hohe Wärmeisolationseigenschaft
4. Sogar bei Erhitzung auf 800 °C und sogar bis 1600 °C ist der Formkörper praktisch geruchsfrei, hat also nur minimale Emissionen.
5. In das ausgehärtete Formteil können feine komplizierte Konturen gefräst werden, ohne dass das Formteil beschädigt wird; eine problemlose Nachbearbeitung des fertigen Formteils ist also möglich.
6. Das Formteil ist nicht hygroskopisch und lässt sich daher bei sehr hohen Temperaturen, nämlich 1400 °C und mehr einsetzen, ohne dass die Gefahr besteht, dass enthaltendes Wasser explosionsartig verdampft.
7. Das Formteil zeigt eine hohe mechanische Temperaturstabilität. Es ist aufgrund der Kombination von unterschiedlichen Materialien mit unterschiedlichen Erweichungs- bzw. Schmelzpunkten auch bei hohen Temperaturen stabil. Z. B. können durch gezielte Auswahl der Mikrohohlkugeln mit unterschiedlichen Schmelzbe reichen in dem gleichen Formkörper die Rissbildung bzw. Spannungsbrüche verhindert werden.
8. Die Kosten für das Formteil liegen im Vergleich zu Formteilen mit einem Gehalt an Aerogel-Partikeln erheblich niedriger.

Bei der Wahl der Mikrohohlkugeln hat man sehr viele Möglichkeiten, diese entsprechend dem Gebrauchsweck und den gewünschten Eigenschaften des Formteils auszuwählen, und zwar hinsichtlich der Korngröße und des Ursprungs der Mikrohohlkugeln, die beispielsweise aus der Flugasche gewonnen oder synthetisch hergestellt werden können. Damit ist man sehr variabel hinsichtlich des Preises, des Gewichtes des Formteils und dessen Bearbeitbarkeit.

Die Eigenschaft des erfindungsgemäßen Endproduktes, einerseits keine nennenswerte Feuchtigkeit aufzunehmen bei gleichzeitig freier Formbarkeit und andererseits die Aushärtung bei Raumtemperatur oder je nach Anforderung bei erhöhter oder nur bei erhöhter Temperatur und unter Normaldruck in überraschender Weise in so kurzer Zeit ist von wesentlichem Vorteil, da damit das Verfahren praxistauglich ist. Dazu kommt der Kostenvorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Mikrohohlkugeln gegenüber den relativ teuren Aerogel-Partikeln. Zudem besteht seit langem ein Bedürfnis nach einer kostengünstigen Paste zur schnellen Herstellung entsprechender auch bei sehr hohen Temperaturen wirksamer eigenstabiler Formkörper. Obwohl die eingesetzten Mikrohohlkugeln seit mindestens 1997, dem Prioritätsjahr von DE 298 17 995 U1, bekannt sind, ist eine entsprechende Brandschutzpaste oder ein entsprechender daraus hergestellter Formkörper bisher nicht bekannt geworden.

Erfindungsgemäß wurden eigenständige massive Formteile und eine zu deren Herstellung geeignete Paste entwickelt werden, wobei die Formteile sowohl im ausgehärteten Zustand als auch direkt nach der Formgebung, also als Grünling, eigenstabil sind und keine zusätzliche Schutzschicht wie z. B. ein Glasfaserfilz gemäß DE 298 17 995 U1, welches mit der Paste bestrichen wird, benötigen. Die dort ausgelobte hohe Flexibilität ist erfindungsgemäß überhaupt nicht erforderlich, da diese Eigenschaft für den fertig gestellten Formkörper nicht benötigt wird.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Paste Mikrohohlkugeln, deren durchschnittliche Korngröße (Durchmesser) bei 5 µm bis 500 µm und vorzugsweise bei 20 µm bis 300 µm und besonders bevorzugt bei 50 µm bis 150 µm liegt. Solche Mikrohohlkugeln sind winzige Hohlkügelchen aus Silicatglas. Die Wanddicke der Hohlkügelchen beträgt nur einen Bruchteil des Gesamtdurchmessers. Vorgeschlagen wird daher also, dass mineralische Mikrohohlkugeln eingesetzt werden, die aus Glas, Keramik oder Flugasche bestehen und insbesondere ein Inertgas einschließen. Die Mikrohohlkugeln sind wesentlich verantwortlich für die Wärmedämmeigenschaften der Paste und der aus der Paste hergestellten Teile.

Besonders bevorzugt ist es, die angestrebte Anwendungsgrenztemperatur mit Hilfe einer Kombination von unterschiedlichen Mikrohohlkugeln zu erreichen, also von Mikrohohlkugeln mit unterschiedlich hoher Temperaturstabilität bzw. unterschiedlichen Schmelzpunkten bei möglichst geringer Dichte. Durch eine solche Kombination unterschiedlicher mineralischer Mikrohohlkugeln und Fasern können die aus der Paste

- 9 -

hergestellten Dämmmaterialien sowohl eine hohe Temperaturstabilität bis etwa 1200 °C erreichen und gleichzeitig ihre hervorragenden Wärmedämmeigenschaften behalten, die insbesondere durch den weitestgehend geschlossenzelligen Verbund der Mikrohohlkugeln auch bei hohen Temperaturen gewährleistet ist. Gleichzeitig wird durch den geschlossenzelligen Verbund erreicht, dass das Endprodukt keine nennenswerte Feuchtigkeit aufnehmen kann, jedoch gegenüber Wasserdampf offen ist.

Vorzugsweise wird als anorganisches Bindemittel Polysiloxan und besonders bevorzugt eine Polysiloxanemulsion eingesetzt.

Erfnungsgemäß kann eine einheitliche Art von Fasern oder auch ein Gemisch unterschiedlicher Fasern, vorzugsweise mineralischer Fasern, eingesetzt werden, insbesondere Glasfasern, Glaswolle, Steinwolle, keramische Fasern, Kohlenstofffasern und/oder Aramidfasern. Der Einsatz von unterschiedlichen mineralischen Fasern ist ein besonderer Vorteil der erfungsgemäßen Paste, da hierdurch eine deutlich erhöhte Stabilität der Endprodukte auch unter hoher Temperatureinwirkung erreicht wird. Außerdem ist die Rohdichte des ausgehärteten Endproduktes durch die Art und Form der Fasern maßgeblich beeinflussbar.

Schließlich wird die folgende erfungsgemäße Zusammensetzung der Paste vorgeschlagen:

Mikrohohlkugeln:	10 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 75 Gew.-%
Fasern:	3 - 20 Gew.-%
Bindemittel:	3 - 25 Gew.-% (Wirkstoff)
Netzmittel:	0,01 - 1 Gew.-%
Entschäumer:	0,01 - 2 Gew.-%
Rest:	Wasser.

Zur Herstellung der erfungsgemäßen Paste vermischt man Mikrohohlkugeln und Fasern mit einem Bindemittel, insbesondere einer wässrigen Polysiloxanemulsion. Dabei benetzt man erfungsgemäß die Oberfläche der Mikrohohlkugeln und der Fasern möglichst vollständig mit dem Bindemittel.

Zur Verbesserung der Benetzung wird vorzugsweise ein Netzmittel eingesetzt. Die möglichst vollständige Benetzung wird außerdem vorteilhafterweise durch handelsübliche Entschäumer, beispielsweise Siliconöl unterstützt.

- 10 -

Als Bindemittel setzt man vorzugsweise ein in Wasser dispergiertes alkylmodifiziertes Polysiloxan ein. Möglich und vorteilhaft ist auch ein Alkylsiliconharzpulver als Bindemittel.

Ferner betrifft die Erfindung auch die Verwendung der genannten erfindungsgemäßen Paste zum Brandschutz und/oder zur Wärmedämmung, insbesondere als Spachtelmasse oder spritzfähiges oder streichfähiges Material zum Abdichten von Hohlräumen, zum Verspachteln von Wandflächen oder Anspritzen an Wandflächen und/oder zur Isolierung von schwer zugänglichen oder unsymmetrischen Stellen im Maschinenbau und/oder zur Wärmedämmung und Brandabschottung bei Durchführungsöffnungen in Brandschutzwänden wie Rohr- und Kabeldurchführungen. Erfindungsgemäß kann die Paste auch als frei formbares Material zur Herstellung von Formteilen, insbesondere durch das an sich bekannte Kernschieß-Verfahren, für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen verwendet werden. Bei diesen Verwendungen lässt man die erfindungsgemäße Paste nach der Verarbeitung und/oder Formgebung bei Temperaturen ab Raumtemperatur aushärten.

Schließlich betrifft die Erfindung auch ein Formteil für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen, enthaltend Mikrokugeln, Fasern und ein anorganisches Bindemittel oder ein Gemisch derartiger Bindemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mineralische Mikrohohlkugeln enthält und vorzugsweise durch Formgebung und Aushärten einer die Bestandteile enthaltenden Paste, insbesondere einer Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 7, hergestellt worden ist.

Die Erfindung betrifft auch ein derartiges Formteil, welches ausgebildet ist als eine Dämmschicht für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen, insbesondere in Plattenform für Brandschutztüren und Brandschutzwände im Hoch- und Schiffsbau, für technische Dämmung, für die selektive Dämmung von elektrischen Schaltern, Steckdosen, Lampen und dergleichen, für Einsatzgebiete mit schockartigen Temperaturänderungen, insbesondere in der Gießereitechnik, als Innenauskleidung für Hochtemperaturöfen.

Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn das Formteil eine Dichte von 50 kg/m<sup>3</sup> bis 500 kg/m<sup>3</sup>, insbesondere von 100 kg/m<sup>3</sup> bis 250 kg/m<sup>3</sup> aufweist.

Vorzugsweise sind im ausgehärteten Formteil mehr als 80 Gew.-%, insbesondere etwa 90 Gew.-%, Mikrohohlkugeln enthalten.

- 11 -

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung ist das Formteil als ein Formteil für den Metallguss, insbesondere als Speisereinsatz ausgebildet.

Die erfindungsgemäße Paste kann als Spachtelmasse, als getrocknetes Formteil, als Platte sowie als spritzfähiges Material zur Wärmedämmung und zum passiven Brandschutz eingesetzt werden. Dabei kann durch die Wahl des Bindemittels und der Trocknungstemperatur die Aushärtezeit dem Trocknungsprozess angepasst werden.

Neben den genannten Vorteilen ist es außerdem günstig, dass bei der erfindungsgemäßen Paste keine organischen Lösungsmittel verwendet werden und die Paste damit direkt vor Ort eingesetzt werden kann, wobei die Paste dann unter Raumluft abtrocknet und aushärtet. Das Aushärteverfahren erfolgt bei Normaldruck ohne Verpressung und ist bei Temperaturen unterhalb von 130 °C sehr umweltfreundlich. Es sind im Umgang mit der Paste und im fertigen Produkt keine Sicherheitsvorkehrungen notwendig. So treten bei diesen Temperaturen bei der Trocknung keine gesundheitsschädlichen Gase aus. Die Endprodukte zeichnen sich schließlich durch hervorragende brandschutztechnische Eigenschaften aus.

Bereits während der Formgebung und der Trocknung kann das erhaltene Formteil mit den unterschiedlichsten Materialien oberflächenveredelt werden. Durch die Klebefähigkeit der Paste kann hier in der Regel auf zusätzliche Klebstoffe verzichtet werden.

Ein weiterer erheblicher erfindungsgemäßer Vorteil liegt in der Gewichtersparnis gegenüber üblichen Brandschutzplatten. Üblich sind Dichten von 400 bis 500 g/l. Mit der Erfindung dagegen werden Dichten von etwa 100 g/l bis 250 g/l, typischerweise etwa 150 g/l erreicht.

Bei Hochtemperatur bleibt der feste Verbund im Formteil erhalten. Es tritt keine Sinterung auf. Die Eigenstabilität ist sogar bei sehr hohen Anwendungsgrenztemperaturen von etwa 1300 °C gewährleistet.

#### Ausführungsbeispiele der Erfindung

Im Weiteren wird die Erfindung an mehreren Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1: Anwendung bis ca. 800 °C

Es wurden 414 g Wasser mit ca. 0,5 g Netzmittel und ca. 0,8 g Entschäumer versetzt. Mittels eines Dispergierrührers wurde in diese Lösung 105 g geschnittene Glaswolle

- 12 -

bis zur vollständigen Benetzung eingerührt. Zu dieser Mischung wurde nun ebenfalls unter starkem Röhren 225 g des Bindemittels "Ino Bond W+" (Handelsname der Firma Inomat), nämlich eine alkylmodifizierte Polysiloxandispersion zugegeben. Unter weiterem starken Röhren wurden 75 g Mikrohohlkugeln "Q-CEL 6014" (Handelsname der Firma Osthoff-Petasch) zugegeben, die bis etwa 800 °C temperaturbeständig sind. Diese Mischung wurde nun in einen Pastenmischer überführt und weitere 180 g der Mikrohohlkugeln bei niedriger Drehzahl eingemischt. Die fertige Paste hatte einen Feststoffgehalt von ca. 48 % und eine Dichte von ca. 400 kg/m<sup>3</sup>. Nach dem Abtrocknen ergab sich eine Dichte von ca. 190 kg/m<sup>3</sup>.

Beispielhafte Anwendungsgebiete:

Im Maschinenbau zur Isolierung von schwer zugänglichen oder unsymmetrischen Stellen,  
Herstellung von Formteilen für Anwendungsgrenztemperaturen bis 800 °C,  
Wärmedämmung und Brandabschottung bei Rohr- oder Kabeldurchführungen in  
Brandschutzwänden.

Beispiel 2: Anwendung bis 1000 °C

Es wurden 393 g Wasser mit 0,4 g Netzmittel und 0,8 g Entschäumer versetzt. Mittels eines Dispergierrührers wurden in diese Lösung 21 g Glaswolle und 48 g Steinwolle bis zur vollständigen Benetzung eingerührt. Zu dieser Mischung wurde nun ebenfalls unter starkem Röhren 242 g des Bindemittels "Ino Bond W+" zugegeben. Unter weiterem starken Röhren wurden 110 g der Mikrohohlkugeln "K1" (Handelsname der Firma Inomat) zugegeben. Diese Mischung wurde nun in einen Pastenmischer überführt und 185 g der Mikrohohlkugeln "Fillite SG" (Handelsname der Firma Omya), die bis etwa 1200 °C temperaturbeständig sind, bei niedriger Drehzahl eingemischt.

Die fertige Paste hatte einen Feststoffgehalt von ca. 50 % und eine theoretische Dichte von ca. 575 kg/m<sup>3</sup>. Nach dem Abtrocknen ergab sich eine Dichte von ca. 200 kg/m<sup>3</sup>.

An Versuchen im Kleinprüfstand nach DIN 4102 Teil 8 wurde nachgewiesen, dass auch nach einer Prüfdauer von 90 min sich an den aus der Paste hergestellten 2 cm dicken Dämmplatten eine konstante Temperaturdifferenz (1000 °C zu 250 °C) eingestellt hat.

Hieraus ergibt sich z. B., dass Brandschutzwände oder Türen, wie sie z. B. in der DIN 4102 Teil 4 oder DIN 18082 beschrieben sind, nicht mehr hauptsächlich über die Art

- 13 -

und Dicke der Bekleidung, sondern über die Art und Dicke der Dämmplatte definiert werden können.

Dadurch sind leichtere und dünnerne Konstruktionen möglich.n oder unsymmetrischen Stellen mit Temperaturbelastungen bis max. 1000 °C,

Herstellung von Formteilen für Anwendungsgrenztemperaturen bis max. 1000 °C,  
Isolierung und Brandabschottung bei Rohr- oder Kabeldurchführungen in Brandschutzwänden,

Brandschutztüren und Brandschutzwände, z. B. für den Hoch- und Schiffsbau.

Beispiel 3: Anwendung bis 1200 °C

Es wurden 500 g Wasser mit 0,5 g Netzmittel und 1,0 g Entschäumer versetzt und mittels eines Dispergierrührers 150 g des Alkysiliconharzpulvers "Silres MK Pulver" (Handelsname der Firma Wacker) eingerührt. Anschließend wurde in diese Dispersion 80 g Steinwolle bis zur vollständigen Benetzung eingerührt. Unter weiterem starken Rühren wurden 75 g der Mikrohohlkugeln "MCB-2" (Handelsname der Firma Osthoff-Petasch), die bis etwa 900 °C temperaturbeständig sind, und 100 g der Mikrohohlkugeln "Fillite SG" eingemischt. Diese Mischung wurde nun in einen Pastenmischer überführt und 130 g der Mikrohohlkugeln "Fillite SG" bei niedriger Drehzahl eingemischt.

Die fertige Paste hatte einen Feststoffgehalt von ca. 46 % und eine theoretische Dichte von ca. 600 kg/m<sup>3</sup>. Nach dem Abrocknen ergab sich eine Dichte von ca. 300 kg/m<sup>3</sup>.

Beispielhafte Anwendungsbereiche:

Im Maschinenbau zur Isolierung von schwer zugänglichen oder unsymmetrischen Stellen mit Temperaturbelastungen bis max. 1200 °C,

Herstellung von Formteilen für Anwendungsgrenztemperaturen bis max. 1200 °C,  
Isolierung und Brandabschottung bei Rohr- oder Kabeldurchführungen in Brandschutzwänden,

Brandschutztüren und Brandschutzwände, z. B. für den Hoch- und Schiffsbau,  
Innenauskleidung von Hochtemperaturöfen,  
Brandschutzpaneele für Eisenbahnwaggons, beständig bis etwa 1200 °C.

Überraschenderweise ist zum Aushärten unter Normalbedingungen, also unter Raumtemperatur und unter Normaldruck nur ein Zeitraum von etwa einem Tag erfor-

- 14 -

derlich, wie das nachfolgende erfindungsgemäße Anwendungsbeispiel für einen Brand- schutz am Unterboden eines Schienenfahrzeugs zeigt.

Beispiel 4: Anwendung bis 1300 °C bis 1400 °C

Es wurden 100 g Wasser mit 0,1 g Netzmittel und 0,2 g Entschäumer versetzt und mittels eines Dispergierrührers 119 g des "Vatramil KG 75" (alkylmodifiziertes Polysiloxan/Kaliummethylsiliconat, Handelsbezeichnung der Firma MV Engineering) eingerührt. Anschließend wurde in diese Dispersion 39 g Basaltwolle bis zur vollständigen Benetzung eingerührt. Unter weiterem starken Rühren wurden 77 g der Mikrohohlkugeln "MCB 2" (Handelsname der Firma Osthoff-Petasch), die bis etwa 900 °C temperaturbeständig sind, eingerührt. Diese Mischung wurde nun in einen Pastenmischer überführt und 674 g der Mikrohohlkugeln "Fillite SG" bei niedriger Drehzahl eingeschüttet.

Die fertige Paste hatte einen Feststoffgehalt von ca. 84 % und eine theoretische Dichte von ca. 650 kg/m<sup>3</sup>. Nach dem Abtrocknen ergab sich eine Dichte von ca. 350 kg/m<sup>3</sup>.

Beispielhafte Anwendungsgebiete:

Gießereitechnik

Beispiel 5:

Schienenfahrzeuge werden heute aus Aluminium hergestellt. Aluminium hat einen Erweichungspunkt von ca. 550 °C. Um die Fahrtüchtigkeit eines Zuges auch im Brandfall sicherzustellen, muss das Aluminium im Bereich der Tragkonstruktion von außen gegen hohe Temperaturen geschützt werden. Anforderungen an das Material sind die Nichtbrennbarkeit, geringes Gewicht, gute Isolierwirkung bei hohen Temperaturen und geringe Dicke. Weiterhin muss das Material hydrophob und nicht hygroskopisch, sowie einfach zu verarbeiten sein. Diese Anforderungen werden vom erfindungsgemäßen Material bereits bei einer Schichtdicke von 1,5 cm erfüllt.

Das Material wurde mittels einer Mörtelspritzmaschine über Kopf auf den Unterboden des Schienenfahrzeugs gespritzt. Nach bereits 16 Stunden (über Nacht) war die Trocknung so weit abgeschlossen, dass andere Fahrzeuge weiter bearbeitet werden konnten. Das Gewicht für diesen erfindungsgemäßen passiven Brandschutz war um ca. 50 % gegenüber üblichen Lösungen reduziert, der Arbeitsaufwand auf ca. 30 %.

- 15 -

Erfindungsgemäß lassen sich die o. g. Speiser/Speisereinsätze mit der erfundungsgemäßen Paste herstellen, nämlich durch das so genannte "Kernschießen". Dabei wird die Paste mit Pressluft explosionsartig bei 3 bis 6 bar in eine zweiteilige Form "geschossen". Die erfundungsgemäße Paste ist für dieses Formgebungsverfahren sehr gut geeignet. Das daraus hergestellte feuchte Formteil ist ausreichend stabil, um an der Luft oder bei erhöhter Temperatur zu trocknen und damit auszuhärten. Besonders vorteilhaft ist es hier, wenn Mikrohohlkugeln mit unterschiedlichen Schmelzbereichen eingesetzt werden. Beim Erhitzen des Formteils bilden sich dann nämlich Mikrohohlräume im Formteil, die dem noch festen Material die Möglichkeit zur Ausdehnung geben, so dass eine Rissbildung durch thermische Ausdehnung vermieden wird.

Beispiel 6:

Die aus der erfundungsgemäßen Paste hergestellten Speiser hatten eine Dichte von etwa 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup> und nur einen sehr geringen organischen Anteil. Zur Aushärtung wurde das feuchte, durch Kernschießen hergestellte Formteil bei 200 °C über eine Zeitdauer von 2 Stunden getrocknet, wobei bei Einsatz von Katalysatoren auch eine Härtung bei Temperaturen unterhalb von 100 °C möglich ist. Die Stabilitätskriterien nach den Brandschutznormen wurden erfüllt. Die Speiser waren im praktischen Test nach dem Gießvorgang geruchs- und qualmfrei. Das Formteil stellte sich außerdem als nicht hygroskopisch heraus. Er zeigte ein sehr gutes Wärmedämmverhalten, welches dem der besten bisher bekannten Speiser entspricht. Bei einem Stabilitätstest bei 740 °C mit einer AlSi<sub>12</sub>- Legierung wurde keine thermische Beanspruchung, sondern nur eine leichte oberflächliche Verfärbung des vorher hellgrauen Materials festgestellt.

Zur Überprüfung der Brandschutzwirkung von plattenförmigen Formteilen, die aus der erfundungsgemäßen Paste hergestellt worden sind, mussten diese Platten eine Stunde lange auf einer 1400 °C heißen Oberfläche liegen. Obwohl das Material auf der heißen Oberfläche versinterte, blieb die Isolationswirkung erhalten.

Wesentlich in der Erfahrung ist der hohe Gehalt an mineralischen Mikrohohlkugeln in Kombination mit einem anorganischen Bindemittel und mit Fasern in einer frei formbaren aushärtbaren Paste und in dem aus der Paste hergestellten Formteil. Durch die Kombination dieser Bestandteile werden kostengünstig eine Vielzahl von Vorteilen erreicht, wie freie Formbarkeit, einfache Herstellbarkeit der festen Körper aus der Paste, Stabilität bei hohen Temperaturen ohne Rissbildung, Eigenstabilität auch der Paste, niedrige Rohdichte und andere Vorteile.

- 16 -

Die Paste besteht zu mindestens 50 Gew.-% und das daraus hergestellte Formteil zu mindestens 80 bis 90 Gew.-% aus den Mikrohohlkugeln, die damit sowohl in der Paste als auch im Formteil den Hauptbestandteil bilden. Das Formteil besteht daher fast nur aus Mikrohohlkugeln. Im Stand der Technik dagegen werden die Mikrohohlkugeln nur als ein Zusatzbestandteil mit einem kleinen Gewichtsanteil zu bestehenden Rezepturen eingesetzt.

Die Paste und die Formkörper gemäß der Erfindung können eingesetzt werden in den Branchen

Hochbau, Tunnelbau, Schiffsbau, Fahrzeugbau, Schienenfahrzeugbau, Gießerei, Industrie, Technik

und finden Anwendungen als

Kabel-/Rohrabschottungen, Rohrschalen für Heizung, Abgasrohr, etc.; Fugenabdichtungen, Verschließungen von Löchern und Rissen in Wänden und Decken, Brandschutzkanäle, Brandschutzbeschichtungen, Feuerschutzklappen, Feuerschutztüren, Speiser für Gießereitechnik, Beschichtungen für Auspuffanlagen, für Elektrogeräte, für Heizgeräte, für Motoren, für Öfen, für Grillgeräte; Isolierung/Reparatur von Kaminen; Isolierung von Steckdosen, Deckenleuchten, Schaltern, Sicherungskästen; Isolierung von Industrieofenanlagen, Feuerungsanlagen; Isolierung von Haushaltsgeräten (Mikrowelle, Cerankochfeld, Backofen); Bodenbeläge, Wand- und Deckenbeschichtungen/Verkleidungen/Innenausbau, Isolierung von Fußböden an Schienenfahrzeugen oder allgemein; Formteil-Platten für Brandschutzklappen, Türen, Schotten; Spritzputz an Stahlbetonkonstruktionen; Plattenbekleidungen, Spritzputzbekleidungen und vieles andere mehr.

- 17 -

Patentansprüche

1. Frei formbare aushärtbare Paste, enthaltend kleine mineralische Kugeln, ein anorganisches Bindemittel oder ein Gemisch derartiger Bindemittel und einen Gehalt an Fasern,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mineralische Mikrohohlkugeln eingesetzt werden.
2. Paste nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die durchschnittliche Korngröße (Durchmesser) der Mikrohohlkugeln bei 5 µm bis 500 µm und vorzugsweise bei 20 µm bis 300 µm und besonders bevorzugt bei 50 µm bis 150 µm liegt.
3. Paste nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Mikrohohlkugeln aus Glas, Keramik oder Flugasche bestehen und insbesondere ein Inertgas einschließen.
4. Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Paste ein Gemisch von Mikrohohlkugeln mit unterschiedlich hohen Schmelzpunkten enthält.
5. Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Bindemittel Polysiloxan und besonders bevorzugt eine Polysiloxan-emulsion eingesetzt wird.
6. Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine einheitliche Art von Fasern oder ein Gemisch unterschiedlicher Fasern, vorzugsweise mineralischer Fasern, eingesetzt sind, insbesondere Glasfasern, Glaswolle, Steinwolle, keramische Fasern, Kohlenstofffasern und/oder Aramidfasern.

- 18 -

7. Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
gekennzeichnet durch  
die folgende Zusammensetzung  
Mikrohohlkugeln: 10 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 75 Gew.-%  
Fasern: 3 - 20 Gew.-%  
Bindemittel: 3 - 25 Gew.-% (Wirkstoff)  
Netzmittel: 0,01 - 1 Gew.-%  
Entschäumer: 0,01 - 2 Gew.-%  
Rest: Wasser.
8. Verwendung der Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Brandschutz und/oder zur Wärmedämmung, insbesondere als Spachtelmasse oder spritzfähiges oder streichfähiges Material zum Abdichten von Hohlräumen, zum Ver-schäften von Wandflächen oder Anspritzen an Wandflächen und/oder zur Isolierung von schwer zugänglichen oder unsymmetrischen Stellen im Maschinenbau und/oder zur Wärmedämmung und Brandabschottung bei Durchführungsöffnungen in Brandschutzwänden wie Rohr- und Kabeldurchführungen.
9. Verwendung der Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als frei formbares Material zur Herstellung von Formteilen für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen, insbesondere im Kernschieß-Verfahren, durch freie Modellierung und durch Pressen.
10. Formteil für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen, enthaltend Mikrokugeln, Fasern und ein anorganisches Bindemittel oder ein Gemisch derartiger Bindemittel,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es mineralische Mikrohohlkugeln enthält und vorzugsweise durch Formgebung und Aushärten einer diese Bestandteile enthaltenden Paste, insbesondere einer Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 7, hergestellt worden ist.
11. Formteil nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es ausgebildet ist als eine Dämmsschicht für erhöhte Anwendungsgrenztemperaturen, insbesondere in Plattenform für Brandschutztüren und Brand-schutzwände im Hoch- und Schiffsbau, für technische Dämmung, für die selektive Dämmung von elektrischen Schaltern, Steckdosen, Lampen und dergle-

- 19 -

chen, für Einsatzgebiete mit schockartigen Temperaturänderungen, insbesondere in der Gießereitechnik, als Innenauskleidung für Hochtemperaturöfen.

12. Formteil nach Anspruch 10 oder 11,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass dessen Dichte bei 50 kg/m<sup>3</sup> bis 500 kg/m<sup>3</sup>, insbesondere bei 100 kg/m<sup>3</sup> bis 250 kg/m<sup>3</sup> liegt.
13. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass im ausgehärteten Formteil mehr als 80 Gew.-%, insbesondere etwa 90 Gew.-%, Mikrohohlkugeln enthalten sind.
14. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 13,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass es als ein Formteil für den Metallguss, insbesondere als Speisereinsatz ausgebildet ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/014312

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B30/02 C08K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C04B C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 40 339 A1 (HOLLAND-PANKERT, MONIQUE, 53879 EUSKIRCHEN, DE) 1 June 1995 (1995-06-01) abstract; claims 1,4,8,14-17; example 3 column 1, lines 10,11 column 2, lines 24-58	1-4,6,8
X	US 4 031 059 A (STRAUSS ET AL) 21 June 1977 (1977-06-21) abstract; claims 1,2	1-14
X	US 6 395 855 B1 (LUFT WERNER ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) claims 1-14; example 1 column 1, lines 10,11 column 2, line 56 - column 4, line 32	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 2005	23/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Schütte, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014312

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4340339	A1	01-06-1995	NONE		
US 4031059	A	21-06-1977	NONE		
US 6395855	B1	28-05-2002	DE 19832688 A1 AT 228551 T CA 2313007 A1 CZ 20004712 A3 DE 59903563 D1 DK 1102815 T3 WO 0005309 A1 EP 1102815 A1 ES 2188197 T3 PL 341375 A1 PT 1102815 T SI 20272 A TR 200003838 T2	03-02-2000 15-12-2002 03-02-2000 17-10-2001 09-01-2003 24-03-2003 03-02-2000 30-05-2001 16-06-2003 09-04-2001 30-04-2003 31-12-2000 21-06-2001	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/014312

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C04B30/02 C08K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C04B C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 40 339 A1 (HOLLAND-PANKERT, MONIQUE, 53879 EUSKIRCHEN, DE) 1. Juni 1995 (1995-06-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1,4,8,14-17; Beispiel 3 Spalte 1, Zeilen 10,11 Spalte 2, Zeilen 24-58	1-4,6,8
X	US 4 031 059 A (STRAUSS ET AL) 21. Juni 1977 (1977-06-21) Zusammenfassung; Ansprüche 1,2	1-14
X	US 6 395 855 B1 (LUFT WERNER ET AL) 28. Mai 2002 (2002-05-28) Ansprüche 1-14; Beispiel 1 Spalte 1, Zeilen 10,11 Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 32	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. März 2005	23/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter  
**Schütte, M**

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4340339	A1	01-06-1995	KEINE		
US 4031059	A	21-06-1977	KEINE		
US 6395855	B1	28-05-2002	DE 19832688 A1 AT 228551 T CA 2313007 A1 CZ 20004712 A3 DE 59903563 D1 DK 1102815 T3 WO 0005309 A1 EP 1102815 A1 ES 2188197 T3 PL 341375 A1 PT 1102815 T SI 20272 A TR 200003838 T2	03-02-2000 15-12-2002 03-02-2000 17-10-2001 09-01-2003 24-03-2003 03-02-2000 30-05-2001 16-06-2003 09-04-2001 30-04-2003 31-12-2000 21-06-2001	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**